



① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願

昭和 48 年 8 月 / 日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

セイゾウホウホウ
アダマンタンの製造方法

2. 発 明 者

住所 新潟県新潟市小金町 27番地
氏名 高 橋 武 彦 (ほか1名)

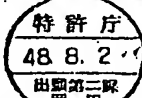
3. 特許出願人

住所 (〒100) 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
名称 (446) 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 志 有 敏 義 郎
(電話番号 283-5125-5130)

4. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1 通
- (2) 願 書 副 本 1 通
- (3) 図 面 1 通

48 086591



258 1322

明 細 書

1. 発明の名称

アダマンタンの製造方法

2. 特許請求の範囲

弗化水素・三弗化硼素触媒を用いてテトラ
ヒドロシクロペンタジエンの異性化反応
によりアダマンタンを製造するに際し、テ
トラヒドロシクロペンタジエン1重量部

に対して弗化水素2重量部以上を使用する
ことを特徴とするアダマンタンの製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明はアダマンタン(トリシクロ[3.3.1.1^{0,2}]デカン)の製造方法に関する。更に詳
しくは弗化水素・三弗化硼素触媒を用いてテ
トラヒドロシクロペンタジエンの異性化反応に
よりアダマンタンを製造するに際し、テトラ
ヒドロシクロペンタジエン1重量部に対して弗
化水素2重量部以上を使用することを特徴とす
るアダマンタンの製造方法に関する発明である。

①特開昭 50 - 35151

④公開日 昭50.(1975) 4. 3

②特願昭 48 - 86591

②出願日 昭48.(1973) 8. 1

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6762 44

6518 4A

⑤2日本分類

16 D5

13(9)G1

⑤1 Int. Cl²

C07C 13/5411

B01J 27/12

アダマンタンはアダマンタン誘導体を製造する
ための非常に重要な原料である。アダマンタ
ン誘導体のある種ものは生理的活性を有する
ので医薬品、殺虫剤、殺菌剤等に使用される。
またアダマンタンは熱安定性高分子を製造する
際の原料として使用されるのでアダマンタンは
非常に有用な物質である。

アダマンタンの製造方法については Schleyer
および Donaldson が ジョーナル オブ クロ
マティクス・ケミカル・ソサイアティ 第79巻
第3292頁 1957年(Journal of the
American Chemical Society 79: 3292(1957))
にテトラヒドロシクロペンタジエンをAOC₂触媒の存在下で異性化すると15~
20%の収率でアダマンタンが得られることを
発表して以来、テトラヒドロシクロペンタジ
エンのアダマンタンへの異性化方法に關して多
くの研究が行われたので種々の製造方法が公
知である。即ちAOC₂・HCl触媒、AOC₂・H₂SO₄触媒、

ロマイドあるいはA₂C₂O₅-1-ブナルクロライド等の泥状固体触媒等を用いる方法が公知である。

更に、米国特許第3,457,317号には0.074モルのテトラヒドロジシクロペンタジエンを0.017モルのエナルブロマイドおよび0.034モルのA₂Br₃触媒存在下に、室温で24時間異性化反応を行なうことによつて、82%の収率でアダマンタンが得られたという記載があるが、化学の領域27,87(1973)には米国特許第3,457,317号の追試の結果ではアダマンタンの収率は約10%に過ぎなかつたものの記載があるので米国特許第3,457,317号の方法は再現性のある異性化方法であるかどうかは疑わしい。上記の様なハロゲン化アルミニウムを触媒とする異性化方法においては30~40%の収率でアダマンタンを得るのに原料のテトラヒドロジシクロペンタジエン1モルに対して約0.5モルのハロゲン化アルミニウムを用いることが必要であり、しかもこれらの

- 3 -

離した後の回収テトラヒドロジシクロペンタジエンを再び非化水素・三弗化亜鉛触媒を用いて異性化することによつて、8%の収率でアダマンタンが得られることが記載されているが、この方法は収率が低いので実用的でない。

以上の様な種々の方法でアダマンタンを製造した場合にはアダマンタンの収率が必ずしも高くないこと、また収率が高い場合でも触媒が早く失活しやすい等の欠点がある。

また従来方法によりテトラヒドロジシクロペンタジエンの異性化反応によりアダマンタンを製造した場合には反応生成物中には一般的にはアダマンタンが20~30%、副生物のトランスデカリンが10~30%、未反応原料が30~60%、その他の副生物が20~30%含まれているが、この反応生成物からアダマンタンを分離するには従来から一般的には石油エーテル等の有機溶媒で反応生成物を希釈した後、これを-30℃程度に冷却してアダマンタンを分離する方法がとられるが、しかしこの方法は必

- 5 -

特開 昭50-35151(2)

触媒は原料あるいは反応生成物が分解または重合して生じた種々の有機物と強固な結合物を作つてその活性を失い易く、また反応生成物から触媒を回収して再使用することは困難である等の欠点を有する。

Johnston, McKervey および Rooney はジャーナル オブ ジ アメリカン ケミカル ソサイアティ 第93巻、第2798頁、1971年にテトラヒドロジシクロペンタジエンの異性化反応に部分塩素化白金-アルミナ触媒を用いた場合にはアダマンタンの1回通過収率が60%、副生成物が1%と非常によい結果を得たことを報告している。しかしこの場合も触媒75~86重量部に対して1重量部のテトラヒドロジシクロペンタジエンを通過させると触媒が失活し、再生しなければならないという欠点がある。

米国特許第2,937,211号には非化水素・三弗化亜鉛触媒を用いてテトラヒドロジシクロペンタジエンを異性化すると32.2%の収率でアダマンタンが得られ、またアダマンタンを分

- 4 -

ずしも効率のよい分離方法ではない。有機合成反応により得られた反応生成物から目的物質を容易に分離する方法として反応生成物を蒸留して分離する方法がとられることがあるが、アダマンタンの製造方法においては蒸留によりアダマンタンを分離することは、次の理由により不可能であるから応用することは出来ない。即ち

反応生成物を蒸留した場合に185~195℃の留分としてアダマンタン、テトラヒドロジシクロペンタジエンおよびトランスデカリンの混合物が留出して来るのでアダマンタンのみを分離することは不可能である。また反応生成物を深冷分離してアダマンタンを分離した後の残液中には未反応原料が多量に含まれるのでこれを回収する必要があるが、原料と副生物であるトランスデカリンとの沸点が近似しているため、これを蒸留方法により分離することは非常に困難である。これらの蒸留方法による以外にアダマンタンを容易に得る方法については従来から種々の研究が行なわれているが、いまだ満足す

- 6 -

べき方法は確立されていない。

本発明者等はテトラヒドロシクロペンタジエンよりアダマンタンを容易に得る方法について鋭意研究を行なつた結果、アダマンタンを高収率でしかも容易に分離、回収、精製することが出来る方法を発見し、本発明を完成するに至つた。

即ち本発明者等は米国特許第2937211号の方法について鋭意、種々の検討を加えた結果、実施例に記載されている触媒比および温度で反応を更に長時間続けた場合でもアダマンタンの収率はほとんど改善されず最も良い場合でも34%にしかならないことを確認すると同時に、更にどの様な収率の頭打ちの原因について検討を行なつた結果、次の様な知見を得ることが出来た。

すなわち50gのendo-テトラヒドロシクロペンタジエン（常温で固体である）と45gの弗化水素を入れた反応器を50℃に保ち、反応系の圧力が10%Gになるまで三弗化硼素を

- 7 -

クロペンタジエンの転化率は数時間のうちにほぼ100%に達し、しかもその際のアダマンタンの収率が60%以上に達することを発見した。

更に異性化反応においては三弗化硼素の添加量および反応温度は主として反応速度に関係する因子であり、三弗化硼素の添加量が少ない程また反応温度が低い程テトラヒドロシクロペンタジエンの転化速度が遅くなり、逆の場合には転化速度は速くなることを発見した。

本発明方法の反応条件としてはテトラヒドロシクロペンタジエン1重量部に対して弗化水素を2～10重量部、好ましくは3～6重量部使用する。三弗化硼素の圧力は1～50%G、好ましくは10～30%G、反応温度は10～100℃、好ましくは20～60℃である。以上の様な条件で本発明方法を実施した場合には反応時間は一般的には0.5～3時間で十分であり、しかもテトラヒドロシクロペンタジエンの転化率は90%以上に達する、またアダマンタンの収率は60%以上に達する。また本発明

- 9 -

特開 昭50-35151(3)

庄入した後、攪拌をはじめるとendo-テトラヒドロシクロペンタジエンは2～5分間でexo-テトラヒドロシクロペンタジエン（常温で液体）に変化して触媒層と良く混合されるが、しかしアダマンタンが生成して来るにしたがつて、触媒層とテトラヒドロシクロペンタジエンとの混合が次第に行なわれにくくなり、アダマンタンの生成量が約30重量%に達すると析出してきたアダマンタンの結晶のためにテトラヒドロシクロペンタジエンはゲル状となつてしまうので致しく攪拌を行なつても触媒層との混合はほとんど行なわれなくなり反応は事実上進行しなくなることが見出された。

本発明者等はこのような反応の停止を避ける目的で種々の反応条件について更に検討を加えた結果、テトラヒドロシクロペンタジエンの転化率を増すためにはテトラヒドロシクロペンタジエン1重量部に対して2重量部以上の弗化水素を用いるのが効果的であり、特に3重量部以上の弗化水素を使用するとテトラヒドロシ

- 8 -

方法による場合はテトラヒドロシクロペンタジエンの転化率が90%以上の良好な値を示すのみならず、副反応により生ずるトランスデカリンが非常に少ないので反応生成物からアダマンタンを容易に分離することが可能であるという特徴を有する。

本発明方法により得られた反応生成物中からアダマンタンを分離するには、反応器から触媒と共に未反応のテトラヒドロシクロペンタジエンおよび副生成物を抜き出すことによつて、大部分のアダマンタンが反応器内に結晶として残留するのでこのアダマンタンを反応器から取り出して、水洗して付着している触媒を取り除くことによつて純度97～99%のアダマンタンの結晶を得ることが可能である。

また本発明方法による場合は深層分離などの特別の精製操作を行なうことなく容易に純度の高いアダマンタンを得ることが可能である。また更に純度の高いアダマンタンを必要とする場合にはアセトン等の有機溶剤で洗浄すること

- 10 -

よつて純度 99.5% 以上のアダマンタンを得ることが可能である。本発明方法は以上の様に反応生成物からアダマンタンを容易に分離回収が出来るといふ利点に加えてテトラヒドロジシクロペンタジエンの転化率が非常に高いので未反応原料が非常に少ないという特徴を有する。

また本発明方法では反応後に抜き出した触媒層はそのまゝ触媒として使用することも可能であるが、この触媒層を更に 60~150℃ に加熱することにより弗化水素および三弗化硼素を回収し、これを触媒として使用することも可能である。

次に実施例および比較例により本発明方法を説明する。

実施例 1

反応器に 40g の endo-テトラヒドロジシクロペンタジエンと 160g の弗化水素を入れ、温度を 50℃ に保ちながらゆるやかに攪拌しつつ三弗化硼素を 23g まで圧入した。その後

-11-

ガスクロマトグラフィーにより測定した結果 99.9% 以上であつた。

比較例

50g の endo-テトラヒドロジシクロペンタジエンおよび 45g の弗化水素を入れた反応器を三弗化硼素で 53g まで加圧し、攪拌下で 3 時間かかつて徐々に反応器の温度を 50℃ まで上昇した。次に激しく攪拌しながら 50℃ で 1 時間更に反応を続けた。攪拌を止めて反応を中止し、反応器の温度が室温に下るまで放冷した。反応混合物を水で希釈した後、有機物を石油エーテルで抽出し、希アルカリ水で洗浄した。これを -40℃ に冷却して白色結晶 14.5g を得た。この結晶はアダマンタン標準試料との混融試験によつてアダマンタンであることが確認された。この反応におけるアダマンタンの収率は 29% であり、米国特許 2,937,211 の結果とは一致した。

-13-

特開 昭 50-35151(4)

激しく攪拌しながら 50℃ で 3 時間反応を続けた。反応終了後、反応器下部から触媒層を抜き出し、水で希釈した。触媒層の有機物をベンゼンで抽出し、ガスクロマトグラフィーにより分析した結果、仕込原料に対し、2% の exo-テトラヒドロジシクロペンタジエン、3% の trans-デカリンおよび 0.3% のアダマンタンが含まれていた。反応器を 10℃ に冷却して、減圧下で少量残っている触媒を除いた後、反応器内に残っていた結晶 30.5g を得た。これを 150g のベンゼンに溶かして、希アルカリ水で洗浄後、内部標準物質を用いてガスクロマトグラフィーにより分析したところ 29.3g (収率 73%) に相当するアダマンタンが含まれていることが判明した。次にベンゼン溶液を加熱してベンゼンを蒸発させ、析出した結晶を吸引ろ過後、グラスフィルター上で 50g のアセトンを用いて洗浄した。風乾後の結晶の重量は 26.8g (結晶得率 91%) であり、封管中における融点は 267~268℃ であつた。また結晶の純度は

-12-

実施例 2

実施例 1 と同一条件で反応を行なつた。反応後、触媒層を触媒回収用の反応器に移送して、80℃ で触媒の回収を行なつたところ反応に使用した弗化水素の 9.8% および三弗化硼素の 9.7% が回収された。反応器からは実施例 1 と同様の処理を行なうことによつて白色結晶 2.85g を得た。これを 50g のアセトンで洗浄し、99.5% 以上の純度を有するアダマンタン 2.58g を得た。

特許出願人

三菱瓦斯化学株式会社

代表者 有澤 忠一

BEST AVAILABLE COPY

-14-

5. 前記以外の発明者

住所 ニイガタシマンハマナヨウ
新潟県新潟市松浜町 3 3 ヲ 6
氏名 フジ ヤマ スム
藤 山 雄

手 続 補 正 書 昭 50-35151(5)

昭和 48 年 8 月 16 日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

1. 事件の表示

出願日 昭和 48 年 8 月 1 日

2. 発明の名称

アダマンタンの製造方法

3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

名称 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 有 澤 忠 一

4. 補正により増加する発明の数 1

5. 補正の対象

(1) 特 許 願

(2) 明細書の特許請求の範囲の欄

(3) 明細書の発明の詳細な説明の欄



- 1 -

6. 補正の内容

(1) 別紙の通り

(2) 別紙の通り

(3) (4) 明細書第 1 頁第 13 行～第 20 行を次の様に補正する。

「本発明はアダマンタン(トリシクロ〔3.3.1.1^{3,7}〕デカン)の製造方法およびアダマンタンの製造に使用した触媒を回収する方法に関する。更に詳しくは(1)弗化水素・三弗化硼素触媒を用いてテトラヒドロジシクロペンタジエンの異性化反応によりアダマンタンを製造するに際し、テトラヒドロジシクロペンタジエン 1 重量部に対して弗化水素 2 重量部以上を使用することを特徴とするアダマンタンの製造方法および(2)特許請求の範囲 1 の方法により得られたアダマンタンを反応生成物から除去した後、触媒を含む混合物を加熱することを特徴とする弗化水素・三弗化硼素触媒を回収する方法に関する発明である。」

- 2 -

(4) 明細書第 10 頁第 3 行～第 6 行の「副反応により、～可能であるという特徴を有する」を次の様に補正する。

「副反応により生ずるトランスデカリンが非常に少なく、しかも副生したトランスデカリンが実質的にアダマンタンを溶解しない高沸物に変化して触媒層に移行するため、反応生成物から高純度のアダマンタンを高得率で容易に分離することが可能であるという特徴を有する。」

(5) 明細書第 11 頁第 7 行～第 12 行を次の様に補正する。

「また本発明方法では反応生成物からアダマンタンを結晶として分離した後の触媒を含む混合物を 60℃～150℃に加熱することによつて弗化水素および三弗化硼素を回収し、得られた触媒を再使用することが可能である。」

- 3 -

7. 添付書類の目録

- (1) 別紙 特許願
(2) 別紙 特許請求の範囲

特許請求の範囲

- 1 弗化水素・三弗化硼素触媒を用いてテトラヒドロシクロペンタジエンの異性化反応によりアダマンタンを製造するに際し、テトラヒドロシクロペンタジエン1重量部に対して弗化水素2重量部以上を使用することを特徴とするアダマンタンの製造方法。
- 2 特許請求の範囲1の方法により得られたアダマンタンを反応生成物から除去した後、触媒を含む混合物を加熱することを特徴とする弗化水素・三弗化硼素触媒を回収する方法。

- 4 -

特 許 願 (特許法第38条ただし書) 4. 前記以外の発明者
の規定による特許出願

昭和48年8月1日

特許庁長官 斉藤英雄殿

住所 新潟県新潟市松浜町 3396
氏名 フジヤマ ススム
藤 山 進

- 1 発明の名称
セイソウホウホウ
アダマンタンの製造方法
- 2 特許請求の範囲に記載された発明の数 2
- 3 発明者
ニイガタ シロガネチヨウ
住所 新潟県新潟市小金町 27番地
氏名 タカヘシ タケヒコ
高橋 成彦 (ほか1名)
4. 特許出願人
住所 (〒100) 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
名称 (446) 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 有 澤 忠 一
(電話番号 283-5125~5130)

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
(2) 願書 副本 1通

BEST AVAILABLE COPY